



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08013358 A**(43) Date of publication of application: **16 . 01 . 96**

(51) Int. Cl. **D06P 5/00**
B41J 2/01
D03D 1/00
D03D 15/00
// D06M 15/00

(21) Application number: **06141373**(22) Date of filing: **23 . 06 . 94**(71) Applicant: **CANON INC**

(72) Inventor: **TAKAIDE FUMI**
YAMAMOTO TOMOYA
KOIKE SHOJI
SHIROTA KINU
SUZUKI MARIKO
HARUTA MASAHIRO

(54) FABRIC FOR INK JET PRINTING, METHOD FOR INK JET PRINTING AND PRINTED FABRIC**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a fabric for ink jet printing, having a specific value or above of moisture content and high dyeability and capable of expressing a clear and delicate figure pattern without causing the bleeding by knitting or weaving twisted union yarns of hydrophilic fibers with hydrophobic fibers.

CONSTITUTION: This fabric for ink jet printing is obtained by knitting or weaving twisted union yarns of hydrophilic fibers (preferred example: regenerated cellulose or mercerized cellulosic fibers) with hydrophobic fibers dyeable with a water-based ink

containing a dye (e.g. a disperse or an acid dye) and has \geq 5wt.% moisture content in an atmosphere at 20°C and 65% relative humidity. The method for ink jet printing is to carry out ink jet printing of the knitted or woven fabric knitted or woven from mainly the twisted union yarns prepared by twisting and combining the hydrophilic fibers with the hydrophobic fibers (preferably fibers having ester or peptide bonds in the main chain of the molecule) at (1:20) to (1:1) with the water-based ink. The resultant fabric for ink jet printing contains the hydrophilic fibers capable of quickly holding the water-based ink, highly develops the color and manifests a delicate figure pattern rich in level dyeing properties.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-13358

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 P 5/00	1 1 1 A			
B 4 1 J 2/01				
D 0 3 D 1/00	Z			
15/00	D			

B 4 1 J 3/ 04 1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-141373

(22) 出願日 平成6年(1994)6月23日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 高出 文
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 山本 智也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 小池 祥司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット捺染用布帛、インクジェット捺染方法及び捺染物

(57) 【要約】

【目的】 染色性、コスト性、装置内での搬送性のすぐれたインクジェット捺染用布帛、その捺染方法、および捺染物を提供する。

【構成】 親水性繊維からなる糸と、染料を含有する水系インクで染色される疎水性繊維からなる糸との交ねん糸を主体として編織されたインクジェット捺染用布帛において、前記親水性繊維を20℃で相対湿度65%の雰囲気における水分率が5重量%以上のもので構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性繊維からなる糸と染料を含有する水系インクで染色される疎水性繊維からなる糸との交ねん糸を主体として編織されたインクジェット捺染用布帛において、親水性繊維からなる糸が20℃で相対湿度65%の雰囲気における水分率が5重量%以上のものであることを特徴とするインクジェット捺染用布帛。

【請求項2】 交ねん糸を構成する疎水性繊維からなる糸と親水性繊維からなる糸との混合比率が重量比で20:1~1:1である請求項1に記載のインクジェット捺染用布帛。

【請求項3】 疎水性繊維がエステル結合またはペプチド結合を有する繊維である請求項1に記載のインクジェット捺染用布帛。

【請求項4】 親水性繊維が再生セルロースである請求項1に記載のインクジェット捺染用布帛。

【請求項5】 親水性繊維がマーセル化したセルロースである請求項1に記載のインクジェット捺染用布帛。

【請求項6】 インクジェット捺染用布帛の水分率が5~105重量%である請求項1に記載のインクジェット捺染用布帛。

【請求項7】 布帛の乾燥重量に対して0.01~20重量%の水溶性金属塩、水溶性高分子、尿素、チオ尿素、及び界面活性剤の群から選ばれる少なくとも1の物質が含有された請求項1に記載のインクジェット捺染用布帛。

【請求項8】 布帛に対し捺染用インクを付与するインクジェット捺染方法において、前記布帛が請求項1~7のいずれかに記載のインクジェット捺染用布帛であり、該布帛にインクを付与した後、染色処理を行い、次いで洗浄処理を少なくとも行うことを特徴とするインクジェット捺染方法。

【請求項9】 インクジェット捺染方法が、熱エネルギーを利用してインク液滴を飛翔させるインクジェット捺染方法である請求項8に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項10】 請求項8に記載のインクジェット捺染方法により捺染した捺染物。

【請求項11】 請求項10に記載の捺染物を更に加工して得られた加工品。

【請求項12】 前記加工品が前記捺染物を所望の大きさに切り離し、切り離された片に対して最終的な加工品を得るための工程を施して得られたものである請求項11に記載の加工品。

【請求項13】 前記最終的な加工品を得るための工程が縫製である請求項12記載の加工品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット捺染用布帛及びインクジェット捺染方法、およびその捺染物に

関し、特に、インクジェット方式によりプリント画像を形成するに際し、染色率が高く、高発色で鮮明且つ繊細な図柄を得ることが可能な交ねん糸を主体として編織されたインクジェット捺染用布帛、インクジェット捺染方法、及び捺染物に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在の捺染の主流は、スクリーン捺染、ローラー捺染である。これらの方式は、いずれも捺染をするための版をおこす必要がある。このため、多品種少量生産には不向きであり、流行への迅速な対応も困難であることから、最近では無製版の電子捺染システムが要望されている。この要望に対してインクジェット記録による捺染方法が数多く提案されており、各方面からの期待も大きくなっている。

【0003】 ここで捺染に用いるインクジェット捺染用布帛としては、(1) インクを十分な濃度に発色させ得ること、(2) インクの染色率が高いこと、(3) インクが布帛上で速やかに乾燥すること、(4) 布帛上での不規則なインクの滲みの発生が少ないこと、(5) 装置内での搬送性に優れていること、等の性能が要求される。

【0004】 従来、これらの要求性能を満足させる為に、主として布帛に対し、予め前処理を施しておくことが行なわれている。例えば、特開昭62-53492号公報においてはインク受容層を有する布帛類の提案がなされている。

【0005】 しかしながら、このような前処理は、上記要求に対して部分的な効果は認められるものの、最終工程後のプリント画像の優劣は、やはり使用する布帛基材の有する基本特性に負うところが多く、充分満足するものが得られないという問題がある。

【0006】 又、布帛の捺染装置内の搬送性については、前処理によってかえって悪くなる場合もある。とりわけ、主として疎水性繊維を含有する糸から構成されているインクジェット捺染用布帛の捺染装置内における搬送においては、基材の影響が大きい。

【0007】 以上の様に、従来技術では個々の性能をある程度満足させることが出来る手段は見い出せても、上記全ての性能を同時に満足させ、かかる一連の問題を解決した最高級の画像が得られるインクジェット捺染用布帛及びインクジェット捺染方法は今迄のところ知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従来の捺染糊と比べて、格段に低粘度の水系インクを用い、このインクのドット表現により、画像を形成するインクジェット捺染方法は、他の捺染方法と比べて布帛の物理的特性に基づく制約が極めて多く、主として疎水性繊維を有する糸から構成される布帛の場合、特にその制約が大きい。

【0009】 本発明者らは疎水性繊維で構成されている

インクジェット捺染用布帛において、従来行われていた布帛を前処理する等の改良方法以外に、基材の基本構成成分である疎水性繊維からなる糸に一定量以上の水分率を保持できる親水性繊維からなる糸を交ねんして含有させることによって、発色性、染着率、定着性、滲み性、均染性及び搬送性等の諸特性が格段に改善できることを知見した。

【0010】従って、本発明の目的は、上記の如き従来の一般的なインクジェット捺染用布帛の問題、即ち、インクの滲みがなく、鮮明で、均染性に優れ、高濃度の染色物を得るという染色技術上の問題、インクの染着率が良好であるというコスト上の問題、インク定着性及び装置内の搬送性などの操作性の問題等を同時に解決することのできるインクジェット捺染用布帛、インクジェット捺染方法及び捺染物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、親水性繊維からなる糸と染料を含有する水系インクで染色される疎水性繊維からなる糸との交ねん糸を主体として編織されたインクジェット捺染用布帛において、親水性繊維が20℃で相対湿度65%の雰囲気における水分率が5重量%以上のものであることを特徴とするインクジェット捺染用布帛であり、交ねん糸を構成する疎水性繊維からなる糸と親水性繊維からなる糸との混合比率が重量比で20:1~1:1であること、疎水性繊維がエステル結合またはペプチド結合を有する繊維であること、親水性繊維が再生セルロースであること、親水性繊維がマーセル化したセルロースであること、インクジェット捺染用布帛の水分率が5~105重量%であること、布帛の乾燥重量に対して0.01~20重量%の水溶性金属塩、水溶性高分子、尿素、チオ尿素、及び界面活性剤の群から選ばれる少なくとも1の物質が含有されたものであることを含む。

【0012】また本発明は、前記布帛に対し捺染用インクを付与するインクジェット捺染方法において、前記布帛が上記のいずれかに記載のインクジェット捺染用布帛であり、該布帛にインクを付与した後、染着処理を行い、次いで洗浄処理を少なくとも行うことを特徴とするインクジェット捺染方法で、インクジェット捺染方法が、熱エネルギーを利用してインク液滴を飛翔させるインクジェット捺染方法であることを含む。

【0013】更に本発明は、上記のインクジェット捺染方法により捺染した捺染物で、上記の捺染物を更に加工して得られた加工品であること、前記加工品が前記捺染物を所望の大きさに切り離し、切り離された片に対して最終的な加工品を得るための工程を施して得られたものであること、前記最終的な加工品を得るための工程が縫製であることを含む。

【0014】

【作用】本発明において優れたプリント画像が得られるのは、親水性繊維からなる糸が疎水性繊維からなる糸中に適度に存在することによって、従来報告されている様な捺染糊に比べて格段に低粘度の各種インクジェット用の水系インクを用いてプリントしても、親水性繊維が水系インクを素早く保持し、不規則な滲みを防ぐためと思われる。

【0015】さらに、この親水性繊維からなる糸が一定量の水分率を有するものであるため、一般的な使用環境において、親水性繊維と疎水性繊維の間及び疎水性繊維同志の間での膨潤状態が最適となり、染着時における染料の拡散及び繊維と染料の結合形成が最適化されるためと思われる。また、布搬送時の機械的強度も高精度の送りの点から見てバランスのとれたものになる。

【0016】

【好ましい実施態様】次に、好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0017】本発明において、疎水性繊維とは、20℃、相対湿度65%における水分率が5重量%未満の繊維を指す。これらの繊維は、フィラメントもしくはステープル状等のいずれのものも使用することができる。

【0018】繊維の平均太さは0.001~10d（デニール）、好ましくは0.005~8d、更に好ましくは0.01~7dに制御されたものが好ましい。

【0019】繊維素材としては、例えばポリエステル、ナイロン、アクリル、ビニロン、ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン繊維が挙げられるが、これら繊維に限定されるものでは無く、表面改質等の処理で水分率が該範囲内に入るものであればいずれのものでも使用できる。これらの中でもエステル結合やペプチド結合を分子の主鎖に有する繊維を用いたものが、染色性や操作性の点で、より好ましい。

【0020】本発明においては、これらの疎水性繊維からなる糸を交ねん糸の構成糸として用いるものである。疎水性繊維からなる糸の太さとしては、1~100dのものが好ましい。

【0021】次に、本発明を特長づける親水性糸を構成する親水性繊維としては、20℃、相対湿度65%における水分率が5重量%以上、好ましくは9~20重量%の繊維である。これらの繊維は、フィラメントもしくはステープル状等のいずれのものも使用することができる。水分率が5重量%未満の繊維は、発色性及び滲み性の点で不都合が生じるので、好ましく無い。

【0022】また、繊維の平均太さは0.1~3dに制御されたものが好ましく用いられる。繊維の平均太さが0.1dよりも小さい場合には、布帛の搬送性の点で不都合が生じ、また3dよりも大きい場合には、にじみの発生や解像性の点で問題となり好ましくない場合がある。

【0023】繊維素材としては、例えば絹、麻、綿、再

生セルロース、羊毛繊維が挙げられるが、これらの繊維に限定されるものではなく、表面改質、マーセル化等の処理で水分率が該範囲内に入るものであればいずれも使用可能である。これらの中でも再生セルロース及びマーセル化したセルロース繊維がより好ましい。

【0024】本発明においては、これらの親水性繊維からなる糸を交ねん糸の構成糸として用いるものである。この糸の太さとしては、1~100dのものが好ましい。

【0025】更に、本発明の擦染用布帛を構成している交ねん糸は、前述の疎水性繊維と親水性繊維の混合比率（従って、疎水性繊維からなる単糸と親水性繊維からなる糸の混合比率）が重量比率で20:1~1:1で構成されているものが好ましい。親水性繊維の混合比率が重量比率で20:1より少ないと、滲み性や定着性及び搬送性の点で問題となり、混合比率が重量比率で1:1より多いと染着率が低下し好ましく無い。

【0026】またこれらの交ねん糸は、親水性繊維からなる糸と、疎水性繊維からなる糸を少なくとも1種ずつ含有する2本以上の糸をより合わせた糸である。交ねん糸の太さとしては最終の糸として平均太さが好ましくは5~200d、より好ましくは10~100dに制御されたものである。

【0027】本発明の擦染用布帛とは、織布、編物、及び立毛品等を指す。更に、布帛全体として含まれる水分率は、5~105重量%であることが好ましい。水分率が5重量%未満の場合には、発色性及び染着率の点で不都合が生じる場合がある。又、水分率が105重量%を超えると、搬送性及び特に滲みの点で問題となり、好ましくない。

【0028】尚、布帛及び繊維中の水分率の測定方法としては、JIS L 1019を参照した。即ち、試料100gを正確に秤り取り、105±2℃の乾燥器中に入れ、恒量になるまで乾燥し、次式によって布帛及び繊維中の水分率を求めた。

【0029】

$$\text{水分率 (重量\%)} = \{ (W - W') / W' \} \times 100$$

（ここでW：乾燥前重量、W'：乾燥後重量である）

又、水分率において後述のべるが、水溶性高分子等の不揮発性あるいは難揮発性の化合物で前処理した布帛の水分率については、上記と同じ処理をしてW、W'を求めた後、水洗処理を行なうことにより水溶性高分子等の化合物を除き、その後再び恒量になるまで乾燥することにより、繊維のみの乾燥後重量W''を測定し、次式により布帛中の水分率を求めた。

【0030】

$$\text{水分率 (\%)} = \{ (W - W') / W'' \} \times 100$$

（ここでW''：水洗して乾燥後の繊維部重量である）

本発明のインクジェット擦染用布帛には、必要に応じて従来の前処理方法を併用することが出来る。特に、布帛

に乾燥布帛重量に対して、水溶性金属塩、水溶性高分子、尿素、チオ尿素及び界面活性剤の群から選ばれる物質を、0.01~20重量%含有させて布帛中の水分率を制御したものがより好ましい場合がある水溶性金属塩としては、例えば、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属のハロゲン化物の様に、典型的なイオン結晶を作るものであって、pH4~10である化合物が挙げられる。かかる化合物の代表的な例としては、アルカリ金属塩では、NaCl、Na₂SO₄、KCl、CH₃COONa等が挙げられ、又、アルカリ土類金属塩としては、CaCl₂、MgCl₂等が挙げられる。中でもNa、K、Caの塩類が好ましい。

【0031】水溶性高分子の例としては、トウモロコシ、小麦等のデンプン物質、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系物質、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ローカサイトビーンガム、トラガントガム、グアーガム、タマリンド種子等の多糖類、ゼラチン、カゼイン等の蛋白質物質、タンニン系物質、リグニン系物質等の天然水溶性高分子が挙げられる。

【0032】合成高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール系化合物、ポリエチレンオキサイド系化合物、アクリル酸系水溶性高分子、無水マレイン酸系水溶性高分子等が挙げられる。これらの中でも多糖類系高分子やセルロース系高分子が好ましい。

【0033】界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系のものが使用される。代表的には、アニオン系では高級アルコール硫酸エステル塩、ナフタレン誘導体のスルホン酸塩、カチオン系では第4級アンモニウム塩、両性ではイミダゾリン誘導体、ノニオン系ではポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンプロピルブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0034】さらに、使用する染料種によって、還元防止剤、染着固着剤等を必要に応じて上記前処理方法に併用することができる。

【0035】本発明の布帛は、上記各繊維を含む交ねん糸を主体とするものであるが、この交ねん糸の含有割合は布帛全重量に対して50~100重量%、より好ましくは70~100重量%である。主体となる交ねん糸以外の物としては、特に制限がなく、従来公知の各種の糸などが適宜編織される。

【0036】以上が、本発明のインクジェット擦染用布帛の構成成分の説明である。

【0037】次に、本発明のインクジェット擦染用布帛に対して用いられる擦染インクとしては、染料及び水性液媒体から構成されるインクジェット擦染用インクである。これらのインクに使用される染料としては、上記疎

7

水性繊維を染色可能なものであれば、特に制限はない。例えば、ポリエステル繊維を含有する交ねん糸の場合は分散染料、ナイロンの場合は酸性、金属錯塩、分散及び反応染料、アクリルの場合は酸性、塩基性及び分散染料、ビニロンの場合は直接、塩基性、ナフトール及び分散染料、ビニリデン及びポリ塩化ビニルの場合は塩基性、ナフトール及び分散染料を使用することができる。中でも、ポリエステル繊維と分散染料、ナイロン繊維と酸性染料の組み合わせにおいて、本発明の効果が特に顕著である。これら染料は、単独でも混合物としても使用することができる。

【0038】さらに、これら疎水性繊維を染色する染料以外に、本発明で使用する親水性繊維を染色可能な染料を併用することができる。

【0039】これらの染料の使用量としては、一般的にはインク全量に対して合計で0.1~25重量%、好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1~15重量%の範囲である。0.1重量%未満では発色濃度が不十分であり、一方、25重量%を越えるとインクの吐出量が不十分になる。

【0040】本発明において使用するインクは、インク中に含有される染料に対して塩素イオン及び／又は硫酸イオンを10~20,000ppm程度添加したものの、及び、珪素、鉄、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質を、インク中に合計量で0.1~30ppm程度添加したものも好ましい態様である。この結果、この様なインクを使用して本発明のインクジェット捺染用布帛にインクジェット記録を行うと、染色率が高く、滲みがなく鮮明で、且つ、高濃度の染色物を得ることが出来る。又、かかるインクを使用すれば、長期間にわたってヘッドノズルにおける目詰り等を生じることなく、吐出性能の高い印捺を行うことが出来る。

【0041】更に、上記の金属塩に併用して、カルシウム及び／又はマグネシウムを、インク重量に対して合計量で0.1~30ppm、好ましくは、0.2~20ppm、より好ましくは、0.3~10ppmの範囲で含有することが望ましく、これにより、特に染色率のより一層の向上がはかられる。

【0042】本発明のインクジェット捺染方法に使用されるインクを構成する液媒体の必須成分である水は、インク全量に対して30~90重量%、好ましくは40~90重量%、より好ましくは、50~85重量%の範囲で用いられる。

【0043】以上が本発明において使用されるインクジェット用捺染インクの主要成分であるが、インクの液媒体として一般的な有機溶剤も併用することが出来る。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラ

8

ン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン付加重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；1,2,6-ヘキサントリオール等のトリオール類；チオジグリコール；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0044】上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して重量%で0~50%、好ましくは2~45%の範囲である。

【0045】上記のごとき媒体を併用する場合は単独でも混合物としても使用できるが、最も好ましい液媒体組成は、該溶剤が少なくとも1種の1価または、多価アルコールおよびその誘導体を含有するものである。中でもチオジグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エタノールは特に良好なものである。

【0046】本発明の捺染方法に使用されるインク的主要成分は上記の通りであるが、その他各種の分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、蛍光増白剤等を必要に応じて添加することができる。

【0047】例えば、尿素、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオンまたはノニオン形の各種界面活性剤；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤；緩衝液によるpH調整剤、防カビ剤等を挙げることができる。

【0048】その他本発明の効果が特に顕著である疎水性繊維がポリエステルである場合のインク中に含まれる分散剤としては、いわゆる分散剤、界面活性剤、樹脂等をもちいることができる。好ましい具体例として、分散剤または界面活性剤としては、アニオン系、ノニオン系のいずれも使用できる。例えば、アニオン系のものとしては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキ

シエチレンアルキル硫酸エステル塩、及びこれらの置換誘導体等が挙げられる。ノニオン系のものとしてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、及びこれらの置換誘導体等が挙げられる。

【0049】樹脂分散剤としてはスチレン及びその誘導体、ビニルナフタレン及びその誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪酸アルコールエステル等、アクリル酸及びその誘導体、マレイン酸及びその誘導体、イタコン酸及びその誘導体、フマル酸及びその誘導体、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、ランダム共重合体及びグラフト共重合体、並びにこれらの塩等をあげることができる。これらの合成樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶なアルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

【0050】更に、これらの分散剤は単独であるいは2種以上を併用して使用することができる。これらの含有量（2種以上を併用して使用する場合は総含有量）は、インク全重量に対して0.1~25重量%、好ましくは0.3~23重量%、より好ましくは0.4~20重量%の範囲である。

【0051】上記インクは、以下にその1態様を述べる記録装置に用いられ、これにより好ましい捺染物を製造できる。

【0052】本発明のインクジェット捺染方法は、上記の本発明のインクジェット捺染用布帛を使用しておこなうものであり、使用するインクジェット記録方式としては、従来公知のいずれのインクジェット記録方式でもよいが、例えば、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させる方式が最も有効である。その理由としては、上記方式は複数のノズルを有する記録ヘッドを用いる場合、各ノズル間のインクの吐出速度のばらつきが小さく、インクの吐出速度が5~20m/secの範囲に集約されていることが挙げられる。この速度は染料を含むインクの液滴が布帛に衝突した場合の着滴時の液滴の繊維に対する浸透の具合が最適になる。又、このような方式において、本発明で使用するインクに関連して列挙した染料を用いると、長時間連続的に記録を行っても記録ヘッドのヒーター上に異物の沈着や断線が発生せず、安定した印捺ができる。

【0053】更に本発明のインクジェット捺染用布帛を

使用した場合、特に効果の高い捺染方法が得られる条件としては、吐出液滴が20~200 μ l、インク打込量が4~40nl/mm²、染料付着量合計で0.025~1mg/cm²、駆動周波数1.5kHz以上、及びヘッド温度35~60℃の条件が好ましい。

【0054】この様なインクジェット記録方式において、本発明のインクジェット捺染用布帛に記録を行うことにより、安定した印捺が可能である。

【0055】本発明のインクジェット捺染用布帛を用いて捺染を行うのに好適な装置の一例として、記録ヘッドのインクを通す溝内のインクに、記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。その装置の主要部であるヘッドの構成例を図1、図2及び図3に示す。

【0056】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0057】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0058】今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、本発明の、主として交ねん糸からなる布帛25に向かって飛翔する。

【0059】図3は、図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの斜視図である。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して製作されている。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1の2-2'線での切断面である。

【0060】図4に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。

【0061】図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更

11

に63はブレード61に隣接して設けられる吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に付着した水分、塵埃等の除去が行われる。

【0062】65は吐出エネルギー発生手段を有する記録ヘッドで、吐出口を配した吐出口面に対向する、本発明の主として交ねん糸からなる布帛にインクを吐出して記録を行なう。66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0063】51は本発明の主として交ねん糸からなる布帛を挿入する為の給布部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面に対向する位置へ本発明の布帛が給布され、記録が進行するにつれて排布ローラ53を配した排布部へ排布される。

【0064】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0065】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード*

(分散染料液 I~IIIの作製)

βナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物	20部
イオン交換水	55部
ジエチレングリコール	10部

上記成分を混合し、この溶液に新たに下記分散染料15 ※た。

部をそれぞれ加え、回転数1000rpmで30分間ブ 【0071】

レミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行っ※40

分散染料	C. I. ディスパーズイエロー93
	C. I. ディスパーズレッド92
	C. I. ディスパーズブルー87
分散機	サンドグラインダー（五十嵐機械製）
粉碎メディア	ジルコニウムビーズ1mm径
粉碎メディアの充填率	50%（体積）
回転数	1500rpm
粉碎時間	3時間

さらに、フロロポアフィルターFP-250（住友電気 I II）を得た。

社製）にてろ過し粗大粒子を除去して分散染料液（I~ 50 【0072】

12

*61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0066】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0067】以上の如くして本発明方法により本発明のインクジェット捺染用布帛に付与される捺染インクは、この状態では単に布帛上に付着しているに過ぎないので、引続き繊維への染料の定着工程及び未定着の染料の除去工程を施すのが好ましい。このような定着工程及び未反応の染料の除去方法は、従来公知の方法でよく、例えば、スチーミング法、HTスチーミング法、サーモフィックス法等による処理の後に洗浄する等の従来公知の方法に準じて行うことが出来る。更に、洗浄の際には必要に応じて、還元洗浄やフィックス処理を併用することが好ましい。

20 【0068】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部及び%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

【0069】実施例1

（布帛Aの作製）平均太さ2dのポリエステルフィラメント繊維20本からなる糸（20℃、相対湿度65%における水分率0.5%）と平均太さ20dのマーセル化したセルロース繊維からなる紡績糸（20℃、相対湿度65%における水分率9.5%）を交ねんした平均太さ60dの交ねん糸からなる織布を、予め濃度9%の尿素の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、水分率を7%に調整した布帛を得た。

【0070】

13

(インクa~cの製造)

上記分散染料液(I~III)

チオジグリコール

ジエチレングリコール

メタケイ酸ナトリウム

硫酸鉄

塩化ニッケル

硫酸亜鉛

塩化カルシウム

イオン交換水

上記の全成分を混合し、混合液を水酸化ナトリウムでpH7~9に調整し、2時間攪拌した後、フロロポアフィルターFP-100(商品名、住友電工製)にてろ過し、インクジェット捺染インク(a~c)を得た。

【0073】この様にして得られたインクジェット捺染インク(a~c)をカラーバブルジェットプリンターBJC600(商品名キヤノン製)に搭載し、上記の織布(A)に印字密度100%及び200%部の単色及び2色混色の3cm×3cmのベタサンプル(全面印字)のプリントを行い、180℃で8分間の蒸熱処理による定着を行った。その後、これを水洗及び還元洗浄して、染色品の滲み性、濃度及び染色率について評価した。その結果、表1に示したように滲み性及び染色率が良好で、しかも印字密度100%部でも濃色が得られた。さらに、捺染品は均染性が良好で、プリント時には、インクの定着性が良く、搬送面においても良好なものであった。

【0074】比較例1

(布帛Bの作製) マーセル化したセルロース繊維からなる紡績糸のかわりにビニロン紡績糸の水分率が4.5%のものを用いる以外は実施例1と同様に操作した。即ち、平均太さ2dのポリエステルフィラメント繊維20本からなる糸(20℃、相対湿度65%における水分率0.5%)と平均太さ20dのビニロン繊維からなる紡績糸(20℃、相対湿度65%における水分率4.5%)を交ねんした平均太さ60dの交ねん糸からなる織布を、予め濃度9%の尿素の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、布帛の水分率を7%に調整した。

【0075】実施例1のインクを使用し、上記の織布(B)に同様の方法でプリントを行った。ついで180℃で8分間蒸熱処理を行なった。その後、これを水洗及び還元洗浄して、染色品の滲み性、濃度及び染色率について評価した。その結果、表1に示したように実施例1と比較して滲み性及び染色率が悪くなった。さらに、実施例1と比較して均染性及びインクの定着性、布帛の搬送性が悪くなる結果となった。

【0076】実施例2

(布帛Cの作製) 平均太さ3dのポリエステルフィラメント繊維15本からなる糸(20℃、相対湿度65%における水分率0.5%)と平均太さ1dの再生セルロー

14

40部

24部

11部

0.0005部

0.001部

0.0003部

0.0003部

0.002部

25部

スフィラメント繊維20本からなる糸(20℃、湿度65%における水分率12.0%)を交ねんした平均太さ65dの交ねん糸からなる織布を、予め濃度2%のアルギン酸ナトリウムの水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、水分率を15%に調整した布帛を得た。

【0077】実施例1のインクを使用し、上記の布帛(C)に実施例1と同様の方法でプリントを行った。ついで180℃で8分間蒸熱処理を行なった。その後、これを水洗及び還元洗浄して、染色品の滲み性、濃度及び染色率について評価した。その結果、表1に示したように滲み性及び染色率が良好で、しかも印字密度100%部でも濃色が得られた。さらに、捺染品は均染性が良好で、プリント時には、インクの定着性が良く、搬送面においても良好であった。

【0078】比較例2

(布帛Dの作製) 再生セルロースフィラメント繊維からなる糸の代わりにナイロンフィラメント繊維からなる糸を用いる以外は実施例2と同様に操作した。すなわち、平均太さ3dのポリエステルフィラメント繊維15本からなる糸(20℃、相対湿度65%における水分率0.5%)と平均太さ1dのナイロンフィラメント繊維20本からなる糸(20℃、相対湿度65%における水分率4.5%)を交ねんした平均太さ65dの交ねん糸からなる織布を、予め濃度2%のアルギン酸ナトリウムの水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、水分率を15%に調整した布帛を得た。

【0079】実施例1のインクを使用し、上記の布帛(D)に実施例1と同様の方法でプリントを行った。ついで180℃で8分間蒸熱処理を行なった。その後、これを水洗及び還元洗浄して、染色品の滲み性、濃度及び染色率について評価した。その結果、表1に示したように実施例2と比較して滲み性及び染色率が悪く、しかも印字密度100%部で濃色が得られなかった。さらに、実施例2と比較して均染性及びインクの定着性が悪くなり、搬送性が劣る結果となった。

【0080】実施例3

(布帛Eの作製) 平均太さ5dのポリエステルフィラメント繊維34本からなる糸(20℃、相対湿度65%における水分率0.4%)と平均太さ3dの再生セルロー

度65%における水分率11.0%)を交ねんした平均太さ200dの交ねん糸からなる織布を、予め濃度1%のカルボキシメチルセルロース及び尿素15%の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、水分率を10%に調整した布帛を得た。

【0081】実施例1のインクを使用し、上記の布帛(E)に実施例1と同様の方法でプリントを行った。ついで200℃で40秒間のサーモゾル処理による定着を行なった。その後、これを水洗及び還元洗浄して、染色品の滲み性、濃度及び染着率について評価した。その結果、表1に示したように滲み性及び染着率が良好で、しかも印字密度100%部でも濃色が得られた。さらに、捺染品は均染性が良好で、プリント時には、イン*

(インクdの製造)

酸性染料 (C. I. Acid Yellow135)	3部
直接染料 (C. I. Direct Yellow86)	2部
チオジグリコール	24部
ジエチレングリコール	11部
メタケイ酸ナトリウム	0.0005部
硫酸鉄	0.001部
塩化ニッケル	0.0003部
硫酸亜鉛	0.0003部
塩化カルシウム	0.002部
イオン交換水	60部

上記の全成分を混合し、混合液を水酸化ナトリウムでpH8に調整し、2時間攪拌した後、フロロボアフィルタ—FP-100 (商品名、住友電工製) にてろ過し、イ※

(インクeの製造)

酸性染料 (C. I. Acid Red266)	7部
反応染料 (C. I. Reactive Red24)	1部
チオジグリコール	15部
ジエチレングリコール	10部
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	5部
メタケイ酸ナトリウム	0.0005部
硫酸鉄	0.001部
塩化ニッケル	0.0003部
硫酸亜鉛	0.0003部
塩化カルシウム	0.002部
イオン交換水	62部

上記の全成分を混合した混合液を水酸化ナトリウムでpH8に調整し、2時間攪拌した後、フロロボアフィルタ—FP-100 (商品名、住友電工製) にてろ過し、イ

(インクfの製造)

酸性染料 (C. I. Acid Blue185)	9部
チオジグリコール	20部
ジエチレングリコール	5部
メタケイ酸ナトリウム	0.0005部
硫酸鉄	0.001部
塩化ニッケル	0.0003部
硫酸亜鉛	0.0003部

*クの定着性が良くで、搬送面においても良好であった。

【0082】実施例4

(布帛Fの作製) 平均太さ4dのナイロンフィラメント繊維24本からなる糸(20℃、相対湿度65%における水分率4.5%)と平均太さ1dの再生セルロースフィラメント繊維からなる糸(20℃、相対湿度65%における水分率12.0%)を交ねんした平均太さ101dの交ねん糸からなる織布を予めアルギン酸ナトリウム2%、尿素10%及び炭酸水素ナトリウム1%の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、水分率を20%に調整した布帛を得た。

【0083】

※ンクジェット捺染インク(d)を得た。

【0084】

40 ※ンクジェット捺染インク(e)を得た。

【0085】

塩化カルシウム
イオン交換水

上記の全成分を混合した混合液を水酸化ナトリウムでpH 8に調整し、2時間攪拌した後、フロロポアフィルターFP-100（商品名、住友電工製）にてろ過し、インクジェット捺染インク（f）を得た。

【0086】この様にして得られたインクジェット捺染インク（d～f）をカラーバブルジェットプリンターBJC600（商品名キヤノン製）に搭載し、上記の布帛（F）に印字密度100%及び200%部の単色及び2色混色の3cm×3cmのベタサンプルのプリントを行い、102℃で30分間の蒸熱処理による定着を行った。その後、これを水洗して、染色品の滲み性、濃度及び染着率について評価した。その結果、表1に示したように滲み性及び染着率が良好で、しかも印字密度100%部でも濃色が得られた。さらに、捺染品は均染性が良好で、プリント時においては、インクの定着性が良く、搬送面においても良好であった。

【0087】比較例3

（布帛Gの作製）再生セルロースフィラメント繊維からなる糸の代わりに水分率4.5%のビニロン紡績糸を用いる以外は実施例4と同様に操作した。即ち、平均太さ4dのナイロンフィラメント繊維24本からなる糸（20℃、相対湿度65%における水分率4.5%）と平均太さ20dのビニロン繊維からなる紡績糸（20℃、相対湿度65%における水分率4.5%）を交ねんした平均太さ116dの交ねん糸からなる織布を、予めアルギン酸ナトリウム2%、尿素10%及び炭酸水素ナトリウム1%の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、布帛の水分率を20%に調整した。

【0088】実施例4のインクを使用し、上記の布帛（G）に実施例1と同様の方法でプリントを行った。ついで102℃で30分間蒸熱処理を行なった。その後、これを水洗して、染色品の滲み性、濃度及び染着率について評価した。その結果、表1に示したように実施例4と比較して滲み性及び染着率が悪く、しかも印字密度100%部で濃色が得られなかった。さらに、実施例4と比較して均染性及びインクの定着性が悪くなり、搬送性が劣る結果となった。

【0089】実施例5

（布帛Hの作製）平均太さ6dのナイロンフィラメント繊維4本からなる糸（20℃、相対湿度65%における水分率4.5%）と平均太さ20dのマーセル化したセルロース繊維からなる紡績糸（20℃、相対湿度65%における水分率10.0%）を交ねんした平均太さ44dの交ねん糸からなる織布を、予めカルボキシメチルセルロース0.5%、NaCl5%及び炭酸ナトリウム1

0.002部
66部

%の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、布帛の水分率を30%に調整した。

【0090】実施例4のインクを使用し、上記の布帛（H）に実施例1と同様の方法でプリントを行った。ついで102℃で30分間蒸熱処理を行なった。その後、これを水洗して、染色品の滲み性、濃度及び染着率について評価した。その結果、表1に示したように滲み性及び染着率が良好で、しかも印字密度100%部でも濃色が得られた。さらに、捺染品は均染性が良好で、プリント時においては、インクの定着性が良く、搬送面においても良好であった。

【0091】比較例4

（布帛Iの作製）マーセル化したセルロース繊維からなる糸の代わりにアセテート繊維からなる糸を用いる以外は、実施例5と同様に操作した。即ち、平均太さ6dのナイロンフィラメント繊維4本からなる糸（20℃、相対湿度65%における水分率4.5%）と平均太さ20dのビニロン繊維からなる紡績糸（20℃、相対湿度65%における水分率4.5%）を交ねんした平均太さ44dの交ねん糸からなる織布を、予めカルボキシメチルセルロース0.5%、NaCl5%及び炭酸ナトリウム1%の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、布帛の水分率を30%に調整した。

【0092】実施例4のインクを使用し、上記の布帛（I）に実施例1と同様の方法でプリントを行った。ついで102℃で30分間蒸熱処理を行なった。その後、これを水洗して、染色品の滲み性、濃度及び染着率について評価した。その結果、表1に示したように実施例5と比較して滲み性及び染着率が悪く、しかも印字密度100%部で濃色が得られなかった。さらに、実施例5と比較して均染性及びインクの定着性が悪くなり、搬送性が劣る結果となった。

【0093】実施例6

（布帛Jの作製）平均太さ2dのポリエステルフィラメント繊維20本からなる糸（20℃、相対湿度65%における水分率0.5%）と平均太さ20dのマーセル化したセルロース繊維からなる紡績糸（20℃、相対湿度65%における水分率18%）を交ねんした平均太さ60dの交ねん糸からなる織布を、予め濃度10%の尿素の水溶液に浸し、絞り率60%で脱水後乾燥し、布帛の水分率を7%に調整した。実施例1と同様に以後の操作をおこなった。結果は、実施例1と同様に良好なものであった。

【0094】

【表1】

	親水性繊維 の水分率% (20℃、 65%)	しみ性 ^{*1}	染着率 ^{*2}	100%部の 濃色性 ^{*3}
実施例1	9.5	○	○	○
比較例1	8.5	△	○	△
実施例2	12.0	○	○	○
比較例2	8.0	×	△	△
実施例3	11.0	○	○	○
実施例4	12.0	○	○	○
比較例3	8.0	△	△	△
実施例5	10.0	○	○	○
比較例4	6.5	×	×	×
実施例6	18.0	○	○	○

*1 エッジの直線部分の不規則な乱れを肉眼で観察し、以下の基準で判定した。

【0095】○：乱れが全くない △：乱れが少しある
X：乱れが多い

*2 熱処理後の洗浄工程での、洗浄前と洗浄後の各単色100%部のK/S値をそれぞれ測定し、以下の基準で判定した。

【0096】○：全ての色でK/S値の差が2未満。

【0097】（染着率が良い。）

△：1通り以上でK/S値の差が2以上。

【0098】（一部の色で染着率が劣る。）

X：全ての色でK/S値の差が2以上。

【0099】（全ての色で染着率が劣る。）

$K/S = (1-R)^2 / 2R$

R：最大吸収波長の反射率

*3 印字密度100%及び200%部の単色及び2色混色部の発色後のK/S値を測定して、100%と200%部の相対評価によって100%部の濃淡度を判定した。

【0100】○：全ての色で200%部のK/S値が100%部の1.5倍以下（100%部でも全てで濃色が得られる）

△：1通り以上が200%部のK/S値が100%部の1.5倍以下（100%部でも一部で濃色が得られる）

×：全ての色で200%部のK/S値が100%部の1.5倍以上（100%部では全てで濃色が得られない）

【0101】

30 【発明の効果】以上説明した様に、本発明の捺染用布帛によれば、インクのしみがなく鮮明で、均染性が良く、高濃度の染色物を得るという染色技術上の問題、インクの染着率が良好であるというコスト上の問題、インク定着性及び装置内での搬送性といった操作性の問題等を同時に解決することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の一例を示す部分縦断面図である。

40 【図2】図1に示すインクジェット記録装置のヘッド部の2-2'線に沿った断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの斜視部分図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

61 ワイピング部材
62 キャップ
63 インク吸収体
64 吐出回復部
50 65 記録ヘッド

(12)

特開平 8-13358

66 キャリッジ

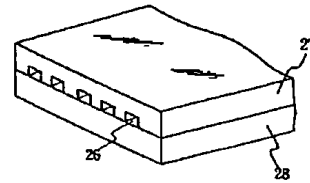
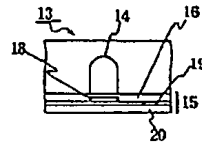
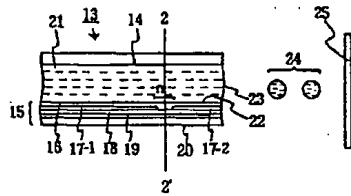
21

22

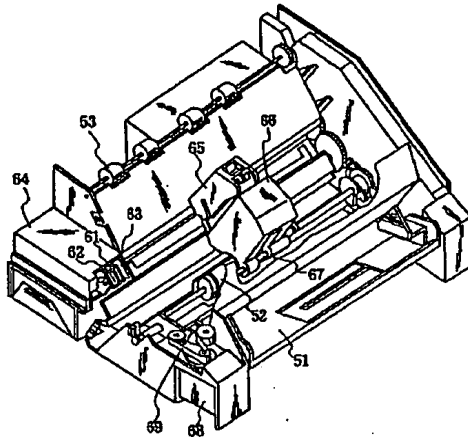
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// D O 6 M 15/00

(72) 発明者 城田 衣
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 真理子
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 春田 昌宏
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内